

① 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-272086

⑫ Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号 片内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)11月6日 C 09 K 5/00 Z 8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 作動媒体組成物

⑮ 特 願 平1-93223  
⑯ 出 願 平1(1989)4月14日

⑰ 発 明 者 福島 正 人 千葉県市原市五井976  
⑱ 発 明 者 北 村 健 郎 神奈川県藤沢市鵠沼桜が岡2-7-24  
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

作動媒体組成物

2. 特許請求の範囲

1、下記化学構造式にて表される少なくとも1  
種の水素含有ハロゲン炭化水素よりなる作動媒体  
組成物。

R 2 2 7 e a (C F<sub>3</sub> C H F C F<sub>3</sub>)  
R 2 2 7 c a (C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C H F<sub>2</sub>)  
R 2 3 5 c a (C H F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H C I F)  
R 2 3 5 c b (C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C I)  
R 2 3 5 c c (C C I F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> F)  
R 2 3 6 f a (C F<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> C F<sub>3</sub>)  
R 2 3 6 c b (C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> F)  
R 2 3 6 e a (C F<sub>3</sub> C H F C H F<sub>2</sub>)  
R 2 3 6 c a (C H F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H F<sub>2</sub>)  
R 2 4 3 c c (C H<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C C I<sub>2</sub> F)  
R 2 4 4 c c (C C I F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>)  
R 2 4 4 c a (C H F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C I)  
R 2 4 4 c b (C H<sub>2</sub> F C F<sub>2</sub> C H C I F)

R 2 4 5 c b (C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>)  
R 2 4 5 f a (C F<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> C H F<sub>2</sub>)  
R 2 4 5 e b (C F<sub>3</sub> C H F C H<sub>2</sub> F)  
R 2 4 5 c a (C H F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> F)  
R 2 4 5 e a (C H F<sub>2</sub> C H F C H F<sub>2</sub>)  
R 2 5 3 c b (C H<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H C I F)  
R 2 5 3 c a (C H<sub>2</sub> F C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C I)  
R 2 5 4 e b (C F<sub>3</sub> C H F C H<sub>2</sub>)  
R 2 5 4 c b (C H F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>)  
R 2 5 4 f b (C F<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> F)  
R 2 5 4 f a (C H F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H F<sub>2</sub>)  
R 2 5 4 c a (C H<sub>2</sub> F C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> F)  
R 2 5 4 e a (C H F<sub>2</sub> C H F C H<sub>2</sub> F)  
R 2 6 2 c a (C H<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C I)  
R 2 6 3 f b (C F<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>)  
R 2 6 3 c a (C H<sub>2</sub> F C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>)  
R 2 6 3 e b (C H F<sub>2</sub> C H F C H<sub>2</sub>)  
R 2 6 3 f a (C H F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> F)  
R 2 6 3 e a (C H<sub>2</sub> F C H F C H<sub>2</sub> F)  
R 2 7 2 c a (C H<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>)

又はフッ素モ二フ等が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

従来、毒性が少なく、非可燃性で化学的にも安定な点より広く使用されていた完全ハロゲン化炭

化水素類であるR11、R12、R113等は、

対流圏内での寿命が長く、拡散して成層圏に達し、

ここで太陽光線により分解して発生する塩素ラジ

カルがオゾンと連鎖反応を起こし、オゾン層を破

壊することが指摘されている。このため、これら

の従来使用されていた完全ハロゲン化炭化水素類

に替わり、オゾン層を破壊しにくい代替物質の採

策が活発に行われている。本発明は、従来の完全

ハロゲン化炭化水素の使用量を低減し、且つ該物

質が有している優れた特性を満足しながら代替物

質として使用できる新規な作動媒体組成物を提供

することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は

R227ea (CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

R227ca (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>)

R272fb (CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

R272ea (CH<sub>2</sub>CHFCH<sub>3</sub>)

R272fa (CH<sub>2</sub>FCCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

R281ea (CH<sub>3</sub>CHFCH<sub>3</sub>)

R281fa (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、代替フロンとして使用できると共に、

冷凍機、ヒートポンプ、廃熱回収発電、熱交換器

等の作動媒体等として優れた特性を有する新規な

水素含有ハロゲン化炭化水素作動媒体組成物に関

するものである。

【従来の技術】

空調、冷凍および冷蔵機器（冷凍サイクル・ヒ

ートポンプ）、廃熱回収発電（ランキンサイクル）

、熱交換器（ヒートパイプ）等が実用化ないし試

験開発されている。これらの機器に用いる作動媒

体には、水をはじめフロンやブタン等の炭化水

素類、トリクロロフルオロメタン（R11）やジ

クロロフルオロメタン（R12）等のフロン類、

R235ca (CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHClF)  
R235cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)  
R235cc (CClF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)  
R236fa (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)  
R236fb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)  
R236ca (CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F)  
R236cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)  
R243cc (CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F)  
R244cc (CClF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)  
R244ca (CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)  
R244cb (CH<sub>2</sub>FCF<sub>2</sub>CHClF)  
R245cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)  
R245fa (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)  
R245fb (CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F)  
R245ca (CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)  
R245ea (CHF<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>F)  
R253cb (CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHClF)  
R253ca (CH<sub>2</sub>FCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)  
R254eb (CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>3</sub>)  
R254cb (CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

の炭素数が3である水素含有ハロゲン化炭化水素  
群から選ばれらる少なくとも1種よりなる作動媒体  
組成物に関するものである。  
以下の実施例の表から理解されるように、本発

条件のため安定性の向上が必要な場合には、トリクレシルホスフエイト、アチルジクレシルホスフエイト、ジ(ノーアチル)クレシルホスフエイト等のホスフエイト系化合物、ジメチルホスフエイト、ジイソプロピルホスフエイト、ジフェニルホスフエイト等のホスフエイト系化合物、またはチオホスフエイト系化合物、あるいはトリフェノキシホスフエイト系化合物、トリメチルホスフエイト、ジメチルホスフエイト、トリメチルホスフエイト等のホスフエイト系化合物、その他のグリシジルエーテル類等の安定剤やフエノール系、アミン系酸化防止剤等を作動媒体100重量部に対して1重量部前後の少量添加すればよい。

【実施例】

本発明の作動媒体組成物(以下単に作動媒体という。)を用いた冷凍サイクルシステムのフローシートを第1図に示す。第1図の1は圧縮機、2は凝縮器、3、3'は負荷流体用配管、4は減圧装置、5は蒸発器、6、6'は熱源流体用配管を示す。

明の作動媒体は優れた成績係数を有しており、従来の使用されていた完全ハロゲン化炭化水素類を代替し得る能力を有しているといえる。又、本発明の作動媒体は、各々標準沸点としておおそ-50~70℃の範囲の値を有しており、使用条件により最適な作動媒体を選定使用することが可能である。また、水素含有割合が増えると燃焼性を示すため、特に、

R227e a、R227c a、R235c b、  
R235c c、R235c a、R236f a、  
R236c b、R236e a、R236c a、  
R243c c

が好ましい。

本発明の作動媒体に非共沸混合媒体とすることがよく、その効果を利用した効率改善、潤滑油及び高分子材料との溶解性改善等のためにメタノ系及びエタノ系ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類等と混合使用することができる。本発明の作動媒体は熱安定性が優れており、通常の使用条件においては安定剤を必要としないが、過酷な使用

第1図に示す冷凍サイクルシステムにおいて作動媒体は圧縮機1で圧縮された後、凝縮器2に導かれ、該凝縮器2中で管3より導入される負荷流体により冷却されて凝縮する。一方、負荷流体は凝縮器2中で逆に加熱され管3'を経て負荷加熱に供される。次に凝縮した作動媒体は減圧装置4により減圧された後、蒸発器5に導かれ、該蒸発器5中で管6より導入され管6'から排出される熱源流体により加熱された後、再び圧縮機1に吸引され上記のサイクルを繰り返す。一方、熱源流体は蒸発器5中で逆に冷却され、管6'を経て冷却に供される。

第2図及び第3図は第1図に示す冷凍サイクルシステムにおける作動媒体のサイクルを圧力-エンタルピー線図上に記入したものである。作動媒体の飽和蒸気を断熱圧縮した場合、湿り状態になるものを第2図に、乾き状態になるものを第3図に示す。

第1図の圧縮機による作動媒体の変化は第2図及び第3図の符号8から9あるいは13から14の姿

第 2 - 1 表 ( 蒸発温度 : -15℃、凝縮温度 : 30℃ )

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
2	R 2 2 7 e a	4. 0		2 7 3
3	R 2 2 7 c a	4. 4		1 9 0
4	R 2 3 6 f a	4. 3		2 1 3
5	R 2 3 6 c b	4. 6		1 1 0
6	R 2 3 6 e a	4. 6		1 1 7
7	R 2 4 5 c b	4. 5		1 9 2

第 1 表 ( 蒸発温度 : -40℃、凝縮温度 : 10℃ )

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
1	R 2 2 7 e a	3. 4		1 4 7

第 2 - 2 表 ( 蒸発温度 : -15℃、凝縮温度 : 30℃ )

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
8	R 2 4 5 f a	4. 7		1 1 0
9	R 2 6 3 f b	4. 8		1 0 7

第 3 - 1 表 ( 蒸発温度 : 5℃、凝縮温度 : 45℃ )

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
10	R 2 2 7 e a	4. 8		4 1 1
11	R 2 2 7 c a	5. 3		3 8 7
12	R 2 3 6 f a	5. 1		3 8 7
13	R 2 3 6 c b	5. 7		2 2 9
14	R 2 3 6 e a	5. 6		2 0 6
15	R 2 3 6 c a	5. 7		2 0 2

第3-2表 (蒸発温度: 5℃、凝縮温度: 45℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
16	R244ca	5.9	117	
17	R245cb	5.5	368	
18	R245fa	5.7	226	
19	R245eb	5.9	114	
20	R254eb	6.8	183	
21	R254cb	5.9	196	

第3-3表 (蒸発温度: 5℃、凝縮温度: 45℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
22	R254fa	5.9	154	
23	R263fb	5.8	215	
24	R263ca	6.0	115	
25	R272ca	5.6	168	
26	R272fb	6.1	115	

第4-1表 (蒸発温度: 20℃、凝縮温度: 60℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
27	R227ea	4.6	489	
28	R227ca	5.2	518	
29	R235cb	6.2	154	
30	R235cc	6.2	117	
31	R236fa	5.0	521	
32	R236cb	5.8	351	

第4-2表 (蒸発温度: 20℃、凝縮温度: 60℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
33	R236ea	5.7	315	
34	R236ca	5.9	320	
35	R244cc	6.1	193	
36	R245cb	5.5	530	
37	R245fa	5.8	343	
38	R245eb	6.1	185	

第 4-4 表 (蒸発温度: 20℃、凝縮温度: 60℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
45	R254fa	6.1	249	
46	R254ca	6.3	118	
47	R263fb	6.0	325	
48	R263ca	6.3	192	
49	R263eb	6.3	157	
50	R263fa	6.4	118	

第 4-3 表 (蒸発温度: 20℃、凝縮温度: 60℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
39	R245ca	5.8	259	
40	R245ea	6.1	163	
41	R253cb	6.4	106	
42	R254eb	6.0	281	
43	R254cb	6.1	311	
44	R254fb	6.3	136	

第 5-1 表 (蒸発温度: 40℃、凝縮温度: 80℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
55	R227ea	3.7	502	
56	R227ca	4.6	694	
57	R235ca	6.6	180	
58	R235cb	6.4	277	
59	R235cc	6.5	220	
60	R236fa	4.0	602	

第 4-5 表 (蒸発温度: 20℃、凝縮温度: 60℃)

実施例	作動媒体	成績係数	—	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
51	R272ca	5.8	270	
52	R272fb	6.3	188	
53	R281ea	6.4	152	
54	R281fa	6.5	115	

第5-7表 (蒸発温度: 40°C、凝縮温度: 80°C)

実施例	作動媒体	成績係数	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
92	R281fa	6.8	211
91	R281ea	6.7	270

第5-6表 (蒸発温度: 40°C、凝縮温度: 80°C)

実施例	作動媒体	成績係数	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
85	R263fa	6.7	220
86	R263ea	6.8	115
87	R272ca	6.1	463
88	R272fb	6.6	331
89	R272ea	6.8	180
90	R272fa	6.9	137

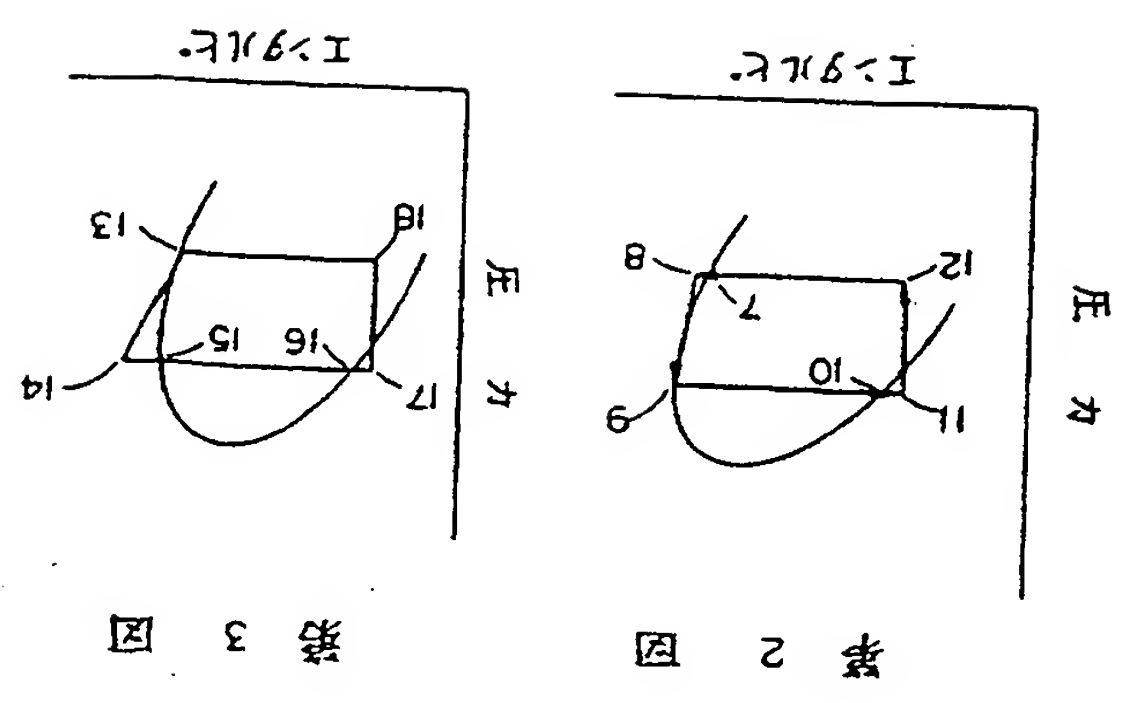
【発明の効果】

本発明の水素含有ハロゲン化炭化水素作動媒体組成物は実施例から明らかなように、冷凍機、ヒートポンプ、廃熱回収発電、熱交換器等の作動媒体等として優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1実施例を説明するための冷凍サイクルのフローシート、第2図及び第3図は本発明の作動媒体を用いたサイクルを圧力-エンタルピー-線図に記入した図である。

代理人 内山 明  
代理人 萩原 一  
代理人 安西 寛夫



第5-2表 (蒸発温度: 40°C、凝縮温度: 80°C)

実施例	作動媒体	成績係数	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
61	R236cb	5.8	557
62	R236ea	5.7	498
63	R236ca	5.9	532
64	R243cc	7.8	109
65	R244cc	6.4	342
66	R244ca	6.7	134

第5-3表 (蒸発温度: 40°C、凝縮温度: 80°C)

実施例	作動媒体	成績係数	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
67	R244cb	7.8	129
68	R245cb	5.3	764
69	R245fa	5.8	538
70	R245eb	6.3	320
71	R245ca	5.6	574
72	R245ea	6.4	294

第5-4表 (蒸発温度: 40°C、凝縮温度: 80°C)

実施例	作動媒体	成績係数	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
73	R253cb	6.7	203
74	R253ca	6.9	88
75	R254eb	6.1	455
76	R254cb	6.2	524
77	R254fb	6.6	232
78	R254fa	6.3	426

第5-5表 (蒸発温度: 40°C、凝縮温度: 80°C)

実施例	作動媒体	成績係数	冷凍能力 kcal/m <sup>3</sup>
79	R254ca	6.7	225
80	R254ea	6.6	186
81	R262ca	6.8	141
82	R263fb	6.1	517
83	R263ca	6.6	345
84	R263eb	6.6	282